

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-253881

(43)Date of publication of application : 01.10.1996

---

(51)Int.Cl.

C23F 4/00  
G11B 5/39  
// C22C 38/00  
G11B 5/33

---

(21)Application number : 07-055687

(71)Applicant : NATL RES INST FOR METALS

(22)Date of filing : 15.03.1995

(72)Inventor : NAKATANI ISAO

---

## (54) DRY ETCHING METHOD

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To facilitate reactive ion etching for a magnetic material by using carbon monoxide gas, in which a nitrogen-containing compound gas is added, as a reactive gas to etch the surface of a metal or alloy.

**CONSTITUTION:** At the time of etching the surface of the metal or alloy, carbon monoxide gas, in which the nitrogen-containing compound gas is added, is used as the reactive gas. A magnetic metal or magnetic alloy is etched by using the carbon monoxide gas, in which ammonia or an amine gas is further added. Any method using AC high voltage, high frequency wave or microwave can be used as a means for generating the plasma of the reactive gas only if it is a means for generating glow discharge plasma under a reduced pressure. Fine machining for the magnetic alloy is realized by the method. And even the production of a quantum effect ceramic element, which will be practical in future, is enabled.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.03.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2677321  
[Date of registration] 25.07.1997  
[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A dry etching method characterized by etching the surface of a metal or an alloy by making into reactant gas carbon monoxide gas which added nitrogen-containing compound gas.

[Claim 2] A dry etching method of claim 1 characterized by carrying out surface etching by making into reactant gas carbon monoxide gas which added ammonia or amines gas.

[Claim 3] A dry etching method of claims 1 or 2 which etch a magnetic metal or a magnetic alloy.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the dry etching method. This invention relates to the dry etching method useful to micro processing in creation of the quantum effect magnetic cells, such as creation of micro magnetic cells, such as the thin film inductive magnetic head, a micro inductor, a micro transformer, a thin film magneto-resistive effect arm head, and a thin film permanent magnet, and a micro magnetic circuit, and a spin dispersion magneto-resistive effect element, a spin bulb element, a ferromagnetic tunnel junction element, a spin electric field effect element, a spin field-effect transistor, a bipolar soot pin switch, etc. in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally minute semiconductor devices and magnetic cells, such as a VLSI, are manufactured combining two processes of lithography technology and etching technology. Lithography technology is technology which makes a detailed graphic form to films, such as a resist film applied to the work material (film [ of a semiconductor ], and film of the magnetic substance) surface, and there are photolithography technology of performing it using ultraviolet rays, electron-beam-lithography technology of performing it using an electron ray, and ionic line lithography technology performed using an ionic line in this.

[0003] Moreover, etching technology is technology which imprints to the semiconductor thin film aiming at the resist pattern produced with lithography, a magnetic-substance thin film, etc., and forms an element. About the latter etching method, the wet etching technology in which only a workpiece is alternatively dissolved to a resist using an acid or an alkali aqueous solution was common. However, the wet etching method was difficult for there being a trouble of turning also around the portion of the shadow covered by the resist, and corroding it, and forming minute structure, in order that dissolution of a workpiece might progress isotropic. Especially, it was a magnetic material, and formation of microstructure was still more difficult when it was going to process a material [ \*\*\*\*\* ].

[0004] Then, in order to solve such a trouble, the reactive-ion-etching method which used the plasma of low-pressure reactant gas is developed. This reactive-ion-etching method is the method of stripping off the atom on the workpiece surface physically in a chemical list with the ion which carries out incidence perpendicularly to the surface of a workpiece in the plasma, and anisotropy processing is possible for it. Therefore, since there is no surroundings lump of the corrosion to the portion of the shadow covered by the resist which is the trouble of the wet etching method, detailed processing is possible. Furthermore, the wet etching method is excelled in the point that a reactive-ion-etching method has a small problem over the request of the chemical adhesion of a resist mask and a workpiece, and the pinhole of a resist mask.

[0005] For this reason, in various kinds of semiconductor devices and the micro-processing process of a division silicon VLSI, the reactive-ion-etching method was set to one of the basic technology of silicon technology from the middle of the 1970s, and accomplished big development. If it says by the dynamic random access memory (DRAM), they will be 16kbit(s) of 5-micrometer Ruhr. It is from the time of

DRAM. Moreover, this technology is applied also to compound semiconductors, such as gallium arsenide and gallium phosphorus, and, recently, has arrived at the region of utilization.

[0006] However, in the field of a magnetic material, application of reactive ion etching which has the above features was difficult in spite of progress of such reactive-ion-etching technology in the semiconductor field. For this reason, in manufacture processes, such as magnetic bubble memory, a block line memory, the thin film magnetic head, a thin film magnetic sensor, a magnetic-head slider, Cu thin line for conductors, and a coil, the argon ion etching method shown, others, for example, drawing 4, was used. [ method / which was mentioned above / wet etching ]

[0007] By this argon ion etching method, in the equipment with which the thermoelectron gun (3) and the movable workpiece stage (4) are installed in the reaction container (2) equipped with a vacuum pump (1), the argon gas (5) introduced in the reaction container (2) by which vacuum length was carried out with the vacuum pump (1) is excited by the thermoelectron gun (3), and serves as the argon ion source (6). And according to the potential difference given to a drawer electrode (7), it becomes an argon ion beam (8) and has structure irradiated at the workpiece (9) on a movable workpiece stage (4).

[0008] But by the wet etching method, a limit is in detailed-ization, and it is the method of shaving off a workpiece physically by the argon ion etching method using a sputtering operation of argon ion, since there is no chemical operation, there is no selectivity, as mentioned above, and processing a depth of several micrometers, since etching speed is about several nm/minute took time amount, and there was a defect that effectiveness was low.

[0009] In addition, in the case of a magnetic material, the reason with difficult application of a reactive-ion-etching method is as follows. That is, in reactive ion etching, the ion which is the chemical active species of the reactant gas which occurred in the plasma, a radical, and a neutral kind stick to the surface of the quality of a workpiece, the workpiece surface and a chemical reaction are performed, and a reaction layer with low binding energy is formed. Then, the surface of a workpiece is exposed to the perpendicular impact of a cation in the plasma. For this reason, the surface reaction layer in which binding energy loosened becomes physically that it is easy being skinned (sputtering operation). Thus, reactive ion etching is a process which a chemical operation and a physical operation take place to coincidence, and advances, the selectivity by material is acquired, and the anisotropy of cutting workpiece at right angles to the surface is acquired.

[0010] The physical semantics of the binding energy of a surface reaction layer is almost the same as that of the vapor pressure of the material, it is whether the surface reaction layer material formed of the plasma tend to evaporate in a vacuum, and it is judged whether reactive ion etching goes well. however, with the magnetic material (for example, permalloy) used as a principal component, a transition-metals element (for example, Fe, nickel) CF<sub>4</sub> used by reactive ion etching, and CCl<sub>4</sub> Although a halogenated compound (for example, FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, and NiCl<sub>2</sub>) as well as a semiconductor material will be formed if the plasma is used these transition-metals halogenated compounds -- SiCl<sub>4</sub> and GaCl<sub>3</sub> etc. -- since binding energy is far large as compared with the halogenated compound of a semiconductor element, it is hard to evaporate, and is hard to receive a spatter operation, and a reaction has the problem of stopping there.

[0011] then, the temperature up ion etching method according to K.Kinoshita and others as what solves this problem (K.Kinoshita, K.Yamada and H.Matutera.IEEE Trans.Magn., and 27 (1981) --) 4888. is proposed and it is CCl<sub>4</sub>. In addition to the general plus chemical reaction system using the plasma, a workpiece is irradiated with the infrared radiation from a halogen lamp, and it is characterized by heating a workpiece at 270-370 degrees C. It is the method of evaporating transition-metals halide thermally with this heating.

[0012] However, by this method, since heating temperature has crossed the heat-resistant limit of the resist mask of a high molecular compound, there is a defect that it must change to the usual resist mask and the heat-resistant good minerals of glass (SiO<sub>2</sub>), an alumina (aluminum 2O<sub>3</sub>), etc. must be used as a mask material. Moreover, although this method was effective in the Sendust alloy (Fe-Si-aluminum alloy), there were other magnetic materials, pure Fe, a permalloy (Fe-nickel alloy), and a defect that a quick etching speed was not obtained to Cu, further.

[0013] On the other hand, the efforts for establishing the new system of reaction have also been made about the reactive-ion-etching method for a magnetic material. The method using the plasma of carbon monoxide (CO) gas is for example, M.J.Vasile. J.Mogab inquires. (M. J. Vasile, J. Mogab, J.Vac.Sci.Technol.A4 (1986), 1841.) by this method, the activity radical of CO is made to generate transition-metals carbo nil compounds, such as etc., Fe -- (CO) -- five -- nickel -- (CO) -- four - Co -- two -- (CO) -- five -- on the transition-metals surface of a workpiece, it is stripped off according to the evaporation in the inside of a vacuum, or a sputtering operation, and it is making to etch into that principle. A transition-metals carbo nil ghost is the only compound with small binding energy in a transition-metals ghost. However, this method had the very slow etch rate, and research of these single strings was not successful.

[0014] This invention is made in view of the situation as above, solves the problem of the conventional technology, and aims at offering the new method of making reactive ion etching possible to the magnetic material which uses a transition-metals element as a principal component.

[0015]

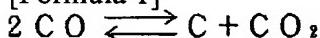
[Means for Solving the Problem] This invention offers a dry etching method characterized by etching a metal or the alloy surface by making into reactant gas carbon monoxide gas which added nitrogen-containing compound gas, in order to solve the above-mentioned technical problem. Moreover, this invention also offers a dry etching method characterized by to use ammonia and amines gas as reactant gas, and performing surface etching of a magnetic metal or a magnetic alloy further as a mode in an above-mentioned method.

[0016]

[Function] That is, the chemical reaction which this invention expected in the plasma about the method of using the previous carbon monoxide gas plasma inquires wholeheartedly about the cause of not going on, and is completed based on the knowledge acquired as that result. That is, CO molecule is CO<sub>2</sub> which consists of a carbon simple substance of 0 \*\*, and tetravalent carbon ion by the ununiformity-ized reaction of a degree type in the plasma. Decomposing into a molecule, introduced CO molecule has the problem that it does not contribute to generating transition-metals carbo nil.

[0017]

[Formula 1]



[0018] Then, this artificer examined adding the molecule for not making this ununiformity-ized reaction cause or delaying into the plasma. More specifically, it is NH<sub>3</sub>. Gas, organic amine gas, H<sub>2</sub>S gas, and SO<sub>2</sub> Gas, S steam and SF<sub>6</sub> Gas, H<sub>2</sub>S gas, and H<sub>2</sub> Gas, HCl gas, and CCl<sub>4</sub> Steam, CH<sub>4</sub> Gas and CHCl<sub>3</sub> Gas and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Gas and CHCl<sub>3</sub> Gas, CF<sub>4</sub> Gas and CHF<sub>3</sub> Gas and CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> Gas and CHF<sub>3</sub> Gas etc. was introduced into the plasma reaction container with CO gas which is reactant gas, respectively, and the class of molecular species generated using a mass spectrometer was measured. Consequently, it is NH<sub>3</sub> especially. It became clear that it was effective in suppressing the ununiformity-ized reaction (1) of the above [the gas of amines]. moreover -- next, NH<sub>3</sub> introduced into a reactive ion etching system etc. -- changing the mixing ratio of gas and CO gas, reactive ion etching of a permalloy thin film was actually performed, and the speed of etching was measured. It etched on the same conditions also about Si (100) single crystal and alumino way silica glass (Corning 7059 glass) for the comparison.

[0019] Drawing 1 summarizes the result. That is, the etching speed to the permalloy in CO gas simple substance is NH<sub>3</sub> to 1.3nm being a part for /. Increasing as the concentration of gas increased, the presentation of 49mol%NH<sub>3</sub>-CO showed the maximum and etching speed increased even to a part for about 11nm/. Furthermore, NH<sub>3</sub> If concentration is increased, etching speed will decrease, and it is NH<sub>3</sub>. Alone, it was a part for about 4nm/. This is NH<sub>3</sub> in the plasma. It is shown that it is essentially important from the operation effect that gas and CO gas live together. Furthermore, supplying the reactant gas constant rate of the presentation with the most remarkable effect of 49mol%NH<sub>3</sub>-CO to a reactive-ion-etching reaction container, by changing an evacuation pumping speed, drawing 2 changes the pressure within the reaction container of reactant gas, and shows the result of having measured the

etch rate. From this drawing 2, it depended heavily, the pressure of  $2.4 \times 10^{-8}$  Torr showed the maximum, and, as for the etch rate, the reaction container pressure showed that it was [ about 35nm ] a part for /. This etch rate is about 8 times the speed of this to the argon ion etching method etching of a magnetic material was performed conventionally. Moreover, the ratio of etching speed to Si of a permalloy and the ratio of etching speed to the alumino way silica glass of a permalloy are 4 and 9, respectively as shown also in drawing 3. That is, it turns out that the reactive-ion-etching method of this invention acts alternatively to a magnetic material, and there is effectiveness which was excellent to the magnetic material which uses transition metals as a component.

[0020] CO gas and NH<sub>3</sub> The method of gas and this invention using gas, such as nitrogen-containing amines, further has the same operation effect also to the alloy and compound of the magnetic material which uses transition metals as a component, for example, Fe, nickel, and Co, a Co-Cr alloy, the Sendust alloy (Fe-Si-aluminum), Cu and Mo, and these various elements, without being restricted to the above-mentioned permalloy. Moreover, as long as a means to generate the plasma of these reactant gas is a means to generate the glow discharge plasma under reduced pressure, any of the method using the direct-current high voltage, a RF, and microwave are sufficient, and electrode structures may be whatever, such as a capacity join parallel plate electrode, a magnetron electrode, an inductive-coupling mold electrode, cyclotron Resonance plasma, helicon wave plasma, and a super magnetron electrode.

[0021] About etching actuation, it can set according to the presentation of the target magnetic material, thickness, a necessary etching precision, etc., for example in consideration of the optimum conditions in the case of the above-mentioned permalloy, i.e., 49mol%NH<sub>3</sub>-CO, a  $2.4 \times 10^{-8}$  Torr degree of vacuum, etc. It can set up suitably similarly about temperature conditions.

[0022] Hereafter, an example is shown and this invention is explained in more detail.

[0023]

[Example]

Reactive ion etching of this invention was performed by making example 180 permalloy (80%nickel-Fe) into a workpiece. First, a workpiece forms the thin film of 80 about 600nm permalloys in Si single crystal with a field (100) by the sputtering method, and is SiO<sub>2</sub> in a part of the surface. It should cover with the mask.

[0024] 100cm<sup>2</sup> which have the parallel plate electrode of a capacity-coupling mold, and held the workpiece (11) in the reaction section of a reactive ion etching system as shown in drawing 3 It enabled it to impress a 13.56MHz RF (13) to an electrode (12) with area through a blocking capacitor (14). The grounded counterelectrode (15) which separates the gap of 35mm to the electrode (11), and has a large area in it was prepared. In addition, the electrode (12) holding a workpiece was (16) water-cooled 16 Carried out, and held workpiece (1) temperature in ordinary temperature. On the other hand, introducing 49mol%NH<sub>3</sub>-CO mixed-gas (17) by nine cc flow rate for /, it exhausted with the turbo molecular pump (18) of large displacement, the throttle valve (19) of an exhaust port was adjusted, and the degree of vacuum in a reaction container was held to  $2.4 \times 10^{-8}$  Torr.

[0025] Next, bet the RF of 50W, inter-electrode was made to generate the plasma, and etching processing was performed for 10 minutes. Power flux density is 0.5 W/cm<sup>2</sup>. It carried out. After reaction termination and SiO<sub>2</sub> The mask was removed, the level difference of the portion covered with the mask and the portion which was not covered was measured with Fabry-Perot interferometer, and the configuration of a level difference was observed with the scanning electron microscope.

[0026] Consequently, the level difference produced by etching is 347nm, and it turned out in unit time amount that etching speed is a part for 35nm/. Moreover, the configuration of a level difference rises [ perpendicularly ] steeply and was sharp, neither the undercut nor the \*\*\* brot of weld flash was seen, but the result configuration after etching was good.

Reactive ion etching of this invention was performed by making an example 2 Co-Cr alloy (Co-9.98% Cr) into a workpiece.

[0027] A workpiece is a Co-Cr alloy thin film with a thickness of about 300nm formed on Si single crystal wafer which has a field (100) with a vacuum deposition method. The pressure of a reaction container is almost equal to an example 1, it is  $2.5 \times 10^{-8}$  Torr, and reaction time is 5.0 minutes. Other

conditions are the same as an example 1. Measurement of the level difference of a boundary with a carrier beam portion and the steepness of a level difference were observed for the portion covered with the mask on a Co-Cr alloy thin film as mentioned above and the portion which is not covered, i.e., the portion which did not receive etching, and etching.

[0028] Consequently, the height of a level difference is 122nm and it turned out that it is a part for 24.4nm/in etching speed to a Co-Cr alloy. Moreover, it was perpendicular, and the configuration of a level difference also had few burrs and was good.

[0029]

[Effect of the Invention] By this invention, reactive ion etching to the magnetic material which uses the difficult transition-metals element as a principal component conventionally becomes possible, and micro processing of a magnetic alloy can be realized as explained in detail above. Moreover, production of the quantum effect magnetic cell realized in the future is also attained. Furthermore, since etching speed is large, the time amount which the micro-processing process of a magnetic material takes is shortened, and improvement in productive efficiency is attained. Since there is a property in which only transition metals are etched alternatively further again, the limited conditions of a mask material decrease and versatility becomes good in the configuration of a micro-processing process.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

**[Drawing 1]** The reactant gas and NH<sub>3</sub> which are introduced into a plasma reaction container in the reactive-ion-etching method by this invention It is NH<sub>3</sub> when the pressure of 9 cc/min and a reaction vessel is set constant for the flow rate of the mixed gas of CO with 3.6x10-3Torr. It is related drawing having shown the relation of the etching speed of the permalloy about mol concentration.

**[Drawing 2]** The reactant gas and NH<sub>3</sub> which are introduced into a plasma reaction container in the reactive-ion-etching method by this invention When mol concentration of 9 cc/min and NH<sub>3</sub> is fixed for the flow rate of the mixed gas of CO with 49-mol%, it is related drawing having shown the relation of the etching speed of the permalloy about the pressure of a reaction vessel.

**[Drawing 3]** It is the schematic diagram showing the configuration of the reactive ion etching system in an example by this invention.

**[Drawing 4]** It is the schematic diagram showing the configuration of the argon ion etching equipment of a conventional method.

**[Description of Notations]**

- 11 Workpiece
- 12 RF Electrode
- 13 RF Transmitter
- 14 Blocking Capacitor
- 15 Counterelectrode (Earth Electrode)
- 16 Cooling Water
- 17 NH<sub>3</sub>-CO Mixed Gas
- 18 Turbo Molecular Pump
- 19 Slot Bulb

---

**[Translation done.]**

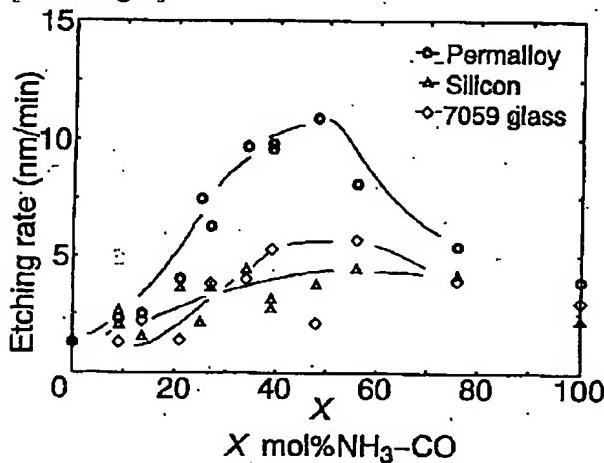
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

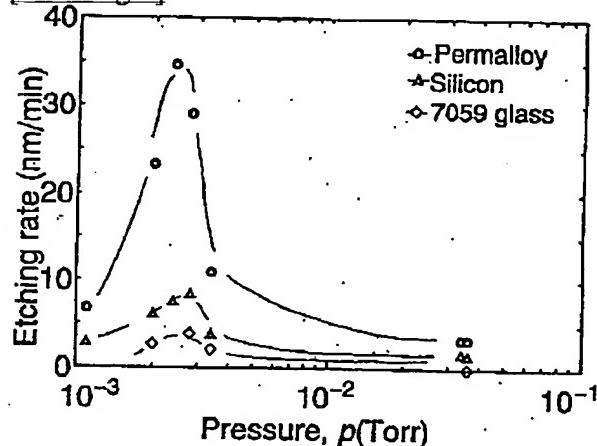
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

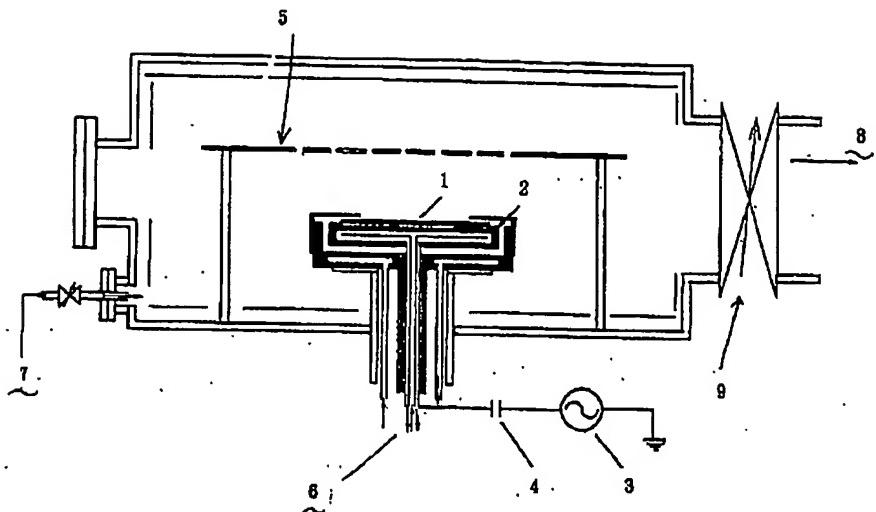
[Drawing 1]



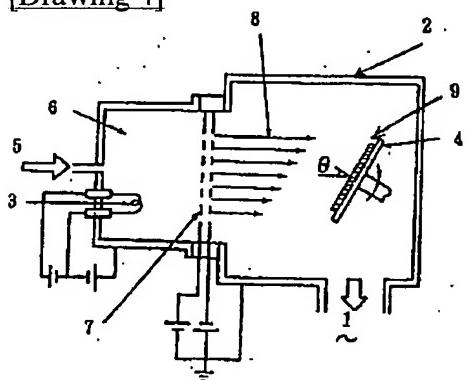
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-253881

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int.Cl.<sup>o</sup>  
C 23 F 4/00

識別記号

序内整理番号

F I  
C 23 F 4/00

技術表示箇所  
E  
C

G 11 B 5/39  
// C 22 C 38/00  
G 11 B 5/33

3 0 3

G 11 B 5/39  
C 22 C 38/00  
G 11 B 5/33

3 0 3 Z

審査請求 有 請求項の数3 O.L (全6頁)

(21) 出願番号

特願平7-55687

(22) 出願日

平成7年(1995)3月15日

(71) 出願人 390002901

科学技術庁金属材料技術研究所長  
茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 中谷 功

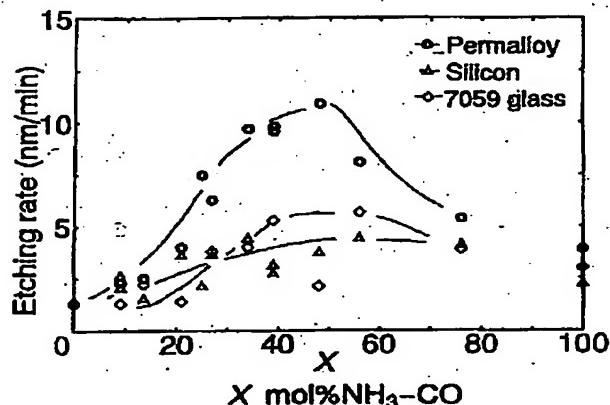
茨城県つくば市千現1丁目2番1号 科学  
技術庁金属材料技術研究所筑波支所内

(54) 【発明の名称】 ドライエッティング方法

(57) 【要約】

【構成】 アンモニア (NH<sub>3</sub>) またはアミン類ガス等の含窒素化合物ガスを添加した一酸化炭素 (CO) ガスを反応ガスとして用いるドライエッティング法。

【効果】 従来、困難であった遷移金属元素を主成分とする磁性材料に対する反応性イオンエッティングが可能となり、磁性合金の微細加工が実現できる。また、将来実現される量子効果磁気素子の作製も可能となる。さらに、エッティング速度が大きいことから、磁性材料の微細加工プロセスに要する時間が短縮され、生産効率の向上が可能となる。さらにまた、遷移金属のみが選択的にエッティングされるという性質があるので、マスク材料の限定条件が少なくなり、微細加工プロセスの構成において融通性がよくなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 含窒素化合物ガスを添加した一酸化炭素ガスを反応ガスとして金属または合金の表面をエッチングすることを特徴とするドライエッティング方法。

【請求項2】 アンモニアもしくはアミン類ガスを添加した一酸化炭素ガスを反応ガスとして表面エッチングすることを特徴とする請求項1のドライエッティング方法。

【請求項3】 磁性金属または磁性合金をエッチングする請求項1または2のドライエッティング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、ドライエッティング方法に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、薄膜インダクティブ磁気ヘッド、マイクロインダクター、マイクロトランジット、薄膜磁気抵抗効果ヘッド、薄膜永久磁石等のマイクロ磁気素子およびマイクロ磁気回路の作成や、スピニ散乱磁気抵抗効果素子、スピニバルブ素子、強磁性トンネル接合素子、スピニ電界効果素子、スピニ電界効果トランジスタ、バイポーラスピニスイッチ等の量子効果磁気素子の作成等における微細加工に有用なドライエッティング方法に関するものである。

## 【0002】

【從来の技術とその課題】 一般に超LSI等の微小半導体素子や磁気素子はリソグラフィ技術とエッティング技術という2つのプロセスを組み合わせて製造されている。リソグラフィ技術は被加工材料(半導体の膜や磁性体の膜)表面に塗布したレジスト膜等の感光膜に微細图形を作り出す技術であり、これには紫外線を用いてそれを行うフォトリソグラフィ技術、電子線を用いてそれを行う電子線リソグラフィ技術、イオン線を用いて行うイオン線リソグラフィ技術がある。

【0003】 また、エッティング技術は、リソグラフィで作製したレジストパターンを目的とする半導体薄膜、磁性体薄膜等に転写し、素子を形成する技術である。後者のエッティング方法については、酸やアルカリ水溶液を用いて被加工物のみをレジストに対して選択的に溶解させる湿式エッティング技術が一般的であった。しかしながら、湿式エッティング法は、被加工物の溶解が等方的に進むため、レジストで覆われている影の部分も回り込んで浸食されるという問題点があり、微小な構造を形成することは困難であった。特に、磁性材料であって、多結晶な材料を加工しようとする場合には、さらに微小構造の形成は困難であった。

【0004】 そこで、このような問題点を解決するために、低圧の反応ガスのプラズマを用いた反応性イオンエッティング法が開発されている。この反応性イオンエッティング法は、プラズマ中で被加工物の表面に対して垂直に入射するイオンにより、化学的並びに物理的に被加工物表面上の原子をはぎ取る方法であり、異方性加工が可能である。そのため、湿式エッティング法の問題点であるレ

ジストで覆われている影の部分への浸食の回り込みがないので、微細な加工が可能である。さらに、反応性イオンエッティング法は、レジストマスクと被加工物との化学的密着性の要請や、レジストマスクのピンホールに対する問題が小さいといった点で湿式エッティング法より優れている。

【0005】 このため、反応性イオンエッティング法は各種の半導体素子、とりわけシリコン超LSIの微細加工プロセスにおいて、1970年代の中頃からシリコンテクノロジーの基本技術の一つとなり、大きな発展を遂げた。ダイナミックランダムアクセスメモリー(DRAM)でいえば、 $5\text{ }\mu\text{m}$ ルールの16kbit DRAMの頃からである。また、この技術はガリウム砒素、ガリウムリン等の化合物半導体にも応用され、最近では実用化の域に達している。

【0006】 しかしながら、半導体分野におけるこのような反応性イオンエッティング技術の進展にもかかわらず、磁性材料の分野では、上記のような特徴を有する反応性イオンエッティングの適用が困難であった。このため、磁気バブルメモリ、プロックラインメモリ、薄膜磁気ヘッド、薄膜磁気センサー、磁気ヘッドスライダー、導体用のCu細線、およびコイル等の製造プロセスでは、前述した湿式エッティング法の他、たとえば図4に示したアルゴンイオンエッティング法が用いられていた。

【0007】 このアルゴンイオンエッティング法では、真空ポンプ(1)を装備した反応容器(2)の中に熱電子銃(3)と可動被加工物ステージ(4)が設置されている装置において、真空ポンプ(1)によって真空引きされた反応容器(2)内に導入されたアルゴンガス(5)は、熱電子銃(3)によって励起され、アルゴンイオン源(6)となる。そして、引き出し電極(7)に与えられる電位差によって、アルゴンイオンビーム(8)となつて、可動被加工物ステージ(4)上の被加工物(9)に照射される構造となっている。

【0008】 だが湿式エッティング法では、前述した通り、微細化に限界があり、また、アルゴンイオンエッティング法では、アルゴンイオンのスパッタリング作用を用いて被加工物を物理的に削り取る方法であつて、化学的作用がないために選択性がなく、またエッティング速さが、数nm/分程度であるため、数 $\mu\text{m}$ の深さの加工をするのに時間がかかり、効率が低いという欠点があつた。

【0009】 なお、磁性材料の場合に反応性イオンエッティング法の適用が困難な理由は以下の通りである。すなわち、反応性イオンエッティングでは、プラズマ中で発生した反応ガスの化学的活性種であるイオン、ラジカル、中性種が被加工物質の表面に吸着し、被加工物表面と化学反応を行い、低い結合エネルギーをもつ反応層を形成する。そこで、被加工物の表面はプラズマ中で正イオンの垂直の衝撃にさらされている。このため、結合エネル

3

ギーがゆるんだ表面反応層は物理的に（スパッタリング作用により）はぎとられやすくなる。このように、反応性イオンエッチングは化学的作用と物理的作用とが同時に起こって進行するプロセスであり、そのため物質による選択性が得られ、また加工物をその表面に垂直に切つてゆくという異方性が得られる。

【0010】表面反応層の結合エネルギーはその物質の蒸気圧とほぼ物理的意味が同じで、プラズマによって形成される表面反応層物質が真空中で蒸発しやすいかどうかで、反応性イオンエッチングがうまく行くかどうかが判断される。ところが、遷移金属元素（たとえば Fe, Ni）を主成分とする磁性材料（例えばパーマロイ）では、反応性イオンエッチングで用いられる  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  のプラズマを用いると、半導体材料と同じようにハロゲン化合物（たとえば  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$ ）が形成されるが、これらの遷移金属ハロゲン化合物は  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GaCl}_3$  等の半導体元素のハロゲン化合物に比較して、結合エネルギーがはるかに大きいので、蒸発しにくく、またスパッタ作用を受けにくく、反応はそこで止まってしまうという問題がある。

【0011】そこで、この問題を解決するものとして、K. Kinoshita らによる昇温イオンエッチング法（K. Kinoshita, K. Yamada and H. Matutera, IEEE Trans. Mag. n., 27(1981), 4888.）が提案されており、 $\text{CCl}_4$  のプラズマを用いる一般的なプラス化学反応系に加え、被加工物をハロゲンランプからの赤外線により照射し、被加工物を  $270 \sim 370^\circ\text{C}$  に加熱することを特徴としている。この加熱により熱的に遷移金属ハライドを蒸発させる方法である。

【0012】しかしながら、この方法では、加熱温度が高分子化合物のレジストマスクの耐熱性の限界を越えているので、通常のレジストマスクに変わってガラス ( $\text{SiO}_2$ ) やアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 等の耐熱性のよい無機質をマスク材料として用いなくてはならないという欠点がある。また、この方法はセンダスト合金（Fe-Si-Al 合金）には有効であるが、他の磁性材料、純 Fe、パーマロイ（Fe-Ni 合金）、さらに、Cu に対しては速いエッチング速さが得られないという欠点があった。

【0013】一方、磁性材料に対する反応性イオンエッチング法に関して、新しい反応系を確立するための努力もなされてきている。一酸化炭素 (CO) ガスのプラズマを使う方法が例えば、M. J. Vasile と J. Mogab により研究されている。（M. J. Vasile と J. Mogab, J. Vac. Sci. Technol. A4(1986), 1841.）。この方法では、CO の活性ラジカルにより被加工物の遷移金属表面で遷移金属カーボニル化合物 ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  等) を生成させ、真空中での蒸発作用あるいはスパッタリング作用によりそれをはぎ取り、エッチングすることをその原理としている。遷移金属カーボ

4

ニル化物は遷移金属化物の中で結合エネルギーが小さい唯一の化合物である。しかしながら、この方法はエッチング速度が極めて遅く、これら一連の研究は成功しなかった。

【0014】この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題を解消し、遷移金属元素を主成分とする磁性材料に対して、反応性イオンエッチングを可能にすることのできる、新しい方法を提供することを目的としている。

## 【0015】

【課題を解決するための手段】この発明は、上記の課題を解決するために、含窒素化合物ガスを添加した一酸化炭素ガスを反応ガスとして金属または合金表面をエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法を提供する。また、この発明は、上記方法における態様として、反応ガスとしてアンモニア、アミン類ガスを用いること、さらには、磁性金属、または磁性合金の表面エッチングを行うことを特徴とするドライエッチング方法をも提供する。

## 【0016】

【作用】すなわち、この発明は、先の一酸化炭素ガスプラズマを用いる方法について、プラズマ中で期待した化学反応は進行しないことの原因について鋭意研究を行い、その結果として得られた知見に基づいて完成されている。つまり、CO 分子は、プラズマ中で次式の不均一化反応によって 0 価の炭素単体と 4 価の炭素イオンからなる  $\text{CO}_2$  分子に分解し、導入した CO 分子は遷移金属カーボニルを生成することに寄与しないという問題がある。

## 【0017】

## 【化1】



【0018】そこで、この発明者は、この不均一化反応を起こさせないか、もしくは遅らせるための分子をプラズマ中に加えることを検討した。より具体的には、 $\text{NH}_3$  ガス、有機アミンガス、 $\text{H}_2\text{S}$  ガス、 $\text{SO}_2$  ガス、S 蒸気、 $\text{SF}_6$  ガス、 $\text{H}_2\text{S}$  ガス、 $\text{H}_2$  ガス、 $\text{HC}_1$  ガス、 $\text{CCl}_4$  蒸気、 $\text{CH}_4$  ガス、 $\text{CHCl}_3$  ガス、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ガス、 $\text{CHCl}_3$  ガス、 $\text{CF}_4$  ガス、 $\text{CHF}_3$  ガス、 $\text{CH}_2\text{F}_2$  ガス、 $\text{CH}_2\text{ClF}$  ガス等をそれぞれプラズマ反応容器中に反応ガスである CO ガスとともに導入し、質量分析計を用いて生成する分子種の種類を測定した。その結果、特に、 $\text{NH}_3$  やアミン類のガスが上記の不均一化反応 (1) を抑える効果があることが判明した。また、次に、反応性イオンエッチング装置に導入する  $\text{NH}_3$  等のガスと CO ガスの混合比を変えながら、実際にパーマロイ薄膜の反応性イオンエッチングを行い、エッチングの速度を測定した。比較のために Si (100) 単結晶、アルミニウム珪酸ガラス (コーニング 7050 59 ガラス) についても同一条件でエッチングを行つ

た。

【0019】図1はその結果をまとめたものである。すなわち、COガス単体でのパーマロイに対するエッチング速さは、1.3 nm/分であるのに対して、NH<sub>3</sub>ガスの濃度が増加するにつれて増大し、4.9 mol 1% NH<sub>3</sub> - COの組成で極大を示し、エッチング速さは約11 nm/分にまで増大した。さらに、NH<sub>3</sub>濃度を増大させるとエッチング速さは減少し、NH<sub>3</sub>単体では約4 nm/分であった。このことは、プラズマ中で、NH<sub>3</sub>ガスとCOガスが共存することが作用効果の上から本質的に重要であることを示している。さらに図2は、最も顕著な効果を持つ4.9 mol 1% NH<sub>3</sub> - COの組成の反応ガス一定量を反応性イオンエッチング反応容器に供給しながら、真空排気ポンプの排気速度を変えることにより、反応ガスの反応容器内での圧力を変化させ、エッチング速度を測定した結果を示したものである。この図2からは、反応容器圧力により、エッチング速度は大いに依存し、2.4 × 10<sup>-8</sup> Torr の圧力で極大を示し、約3.5 nm/分であることがわかった。このエッチング速度は、従来磁性材料のエッチングが行われていたアルゴンイオンエッチング法に対して約8倍の速さである。また図3にも示した通り、パーマロイのSiに対するエッチング速さの比、及びパーマロイのアルミニウム珪酸ガラスに対するエッチング速さの比は、それぞれ4及び9である。すなわち、この発明の反応性イオンエッチング方法は、磁性材料に対して選択的に作用し、遷移金属を成分とする磁性材料に対して優れた有効性があることがわかる。

【0020】COガスとNH<sub>3</sub>ガス、さらには含窒素アミン類等のガスを用いるこの発明の方法は、上記のパーマロイに限られることなく、遷移金属を成分とする磁性材料、たとえば、Fe, Ni, Co, Co-Cr合金、センダスト合金(Fe-Si-Al)、Cu, Mo、これら各種元素どうしの合金や化合物に対しても同様な作用効果を持つ。また、これらの反応ガスのプラズマを発生させる手段は、減圧下においてグロー放電プラズマを発生させる手段であれば、直流高電圧、高周波、マイクロ波を用いる方法のいずれでもよく、また、電極構造は容量結合平行平板電極、マグネットロン電極、誘導結合型電極、サイクロトロンレゾナンスプラズマ、ヘリコン波プラズマ、スーパーマグネットロン電極等何であってもよい。

【0021】エッチング操作については、たとえば上記のパーマロイの場合の最適条件、すなわち、

4.9 mol 1% NH<sub>3</sub> - CO、

2.4 × 10<sup>-8</sup> Torr 真空度

等を考慮して、対象とする磁性材料の組成、膜厚、所要のエッチング精度等に応じて定めることができる。温度条件についても同様に適宜に設定できる。

【0022】以下、実施例を示しさらに詳しくこの発明

について説明する。

#### 【0023】

##### 【実施例】

###### 実施例1

80パーマロイ(80%Ni-Fe)を被加工物として、この発明の反応性イオンエッチングを行った。まず、被加工物は、(100)面をもつSi単結晶にスペッタリング法により約600nmの80パーマロイの薄膜を形成し、その表面の一部をSiO<sub>2</sub>マスクにより覆ったものとした。

【0024】図3に示した通り、反応性イオンエッチング装置の反応部では、容量結合型の平行平板電極を有し、被加工物(11)を保持した100cm<sup>2</sup>の面積をもつ電極(12)に13...56MHzの高周波(13)をブロッキングコンデンサ(14)を介して印加できるようにした。その電極(11)に3.5mmの間隔を隔てて広い面積をもつ接地した対向電極(15)を設けた。なお、被加工物を保持した電極(12)は、水冷(16)し、被加工物(1)温度を常温に保持した。一方、4.9 mol 1% NH<sub>3</sub> - CO混合ガス(17)を9cc/分の流量で導入しながら、大排気量のターボ分子ポンプ(18)で排気し、排気口のスロットルバルブ(19)を調節して、反応容器内の真空中度を2.4 × 10<sup>-8</sup> Torrに保持した。

【0025】次に、5.0Wの高周波をかけて電極間にプラズマを発生させ、10分間エッチング処理を行った。電力密度は0.5W/cm<sup>2</sup>とした。反応終了後、SiO<sub>2</sub>マスクを除去し、マスクにより覆われていた部分と、覆われていなかった部分の段差をファブリーペロー干渉計で測定し、段差の形状を走査型電子顕微鏡により観察した。

【0026】その結果、エッチングにより生じた段差は、3.47 nmであり、単位時間にあたり、エッチング速さは3.5 nm/分であることがわかった。また、段差の形状は垂直に切り立って鋭く、アンダーカットやバリのせりだし等は見られず、エッチング後の仕上がり形状は良好であった。

###### 実施例2

Co-Cr合金(Co-9.98%Cr)を被加工物として、この発明の反応性イオンエッチングを行った。

【0027】被加工物は真空蒸着法により(100)面をもつSi単結晶ウエフア上に形成した厚さ約300nmのCo-Cr合金薄膜である。反応容器の圧力は実施例1とほぼ等しく、2.5 × 10<sup>-8</sup> Torrであり、反応時間は5.0分である。その他の条件は実施例1と同一である。以上のようにして、Co-Cr合金薄膜上のマスクに覆われている部分と覆われていない部分、すなわちエッチングを受けなかった部分とエッチングを受けた部分との境界の段差の測定と、段差の急峻さを観察した。

【0028】その結果、段差の高さは122nmであり、Co-Cr合金に対するエッティング速さ24.4nm／分であることが分かった。また段差の形状は垂直であり、ぱりも少なく、良好であった。

#### 【0029】

【発明の効果】以上詳しく述べた通り、この発明によって、従来、困難であった遷移金属元素を主成分とする磁性材料に対する反応性イオンエッティングが可能となり、磁性合金の微細加工が実現できる。また、将来実現される量子効果磁気素子の作製も可能となる。さらに、エッティング速さが大きいことから、磁性材料の微細加工プロセスに要する時間が短縮され、生産効率の向上が可能となる。さらにまた、遷移金属のみが選択的にエッティングされるという性質があるので、マスク材料の限定条件が少くなり、微細加工プロセスの構成において融通性がよくなる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明による反応性イオンエッティング方法において、プラズマ反応容器に導入する反応ガス、NH<sub>3</sub>とCOの混合ガスの流量を9cc/min、かつ反応槽の圧力を3.6×10<sup>-3</sup>Torrと一定としたとき、NH<sub>3</sub>のモル濃度に関するパーマロイのエッティング速さの

関係を示した関係図である。

【図2】この発明による反応性イオンエッティング方法において、プラズマ反応容器に導入する反応ガス、NH<sub>3</sub>とCOの混合ガスの流量を9cc/min、かつNH<sub>3</sub>のモル濃度を4.9mol%と一定にしたとき、反応槽の圧力に関するパーマロイのエッティング速さの関係図である。

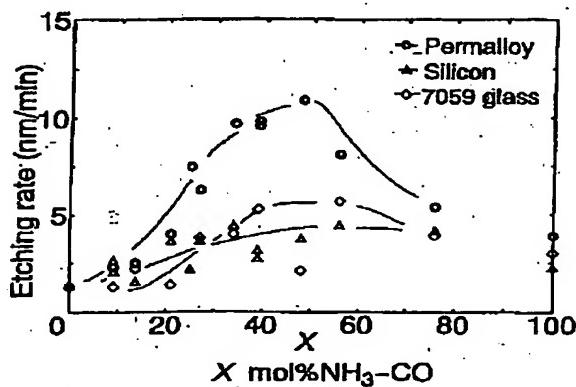
【図3】この発明で実施例における反応性イオンエッティング装置の構成を示す概略図である。

【図4】従来法のアルゴンイオンエッティング装置の構成を示す概略図である。

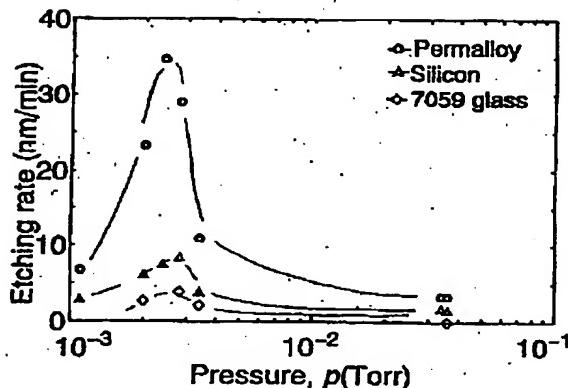
#### 【符号の説明】

- 1 1 被加工物
- 1 2 高周波電極
- 1 3 高周波発信機
- 1 4 ブロッキングコンデンサ
- 1 5 対向電極（接地電極）
- 1 6 冷却水
- 1 7 NH<sub>3</sub>-CO混合ガス
- 1 8 ターボ分子ポンプ
- 1 9 スロットバルブ

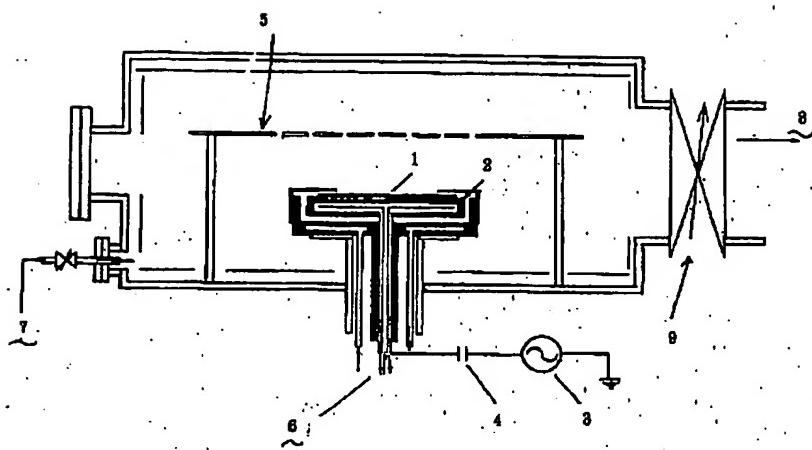
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

